PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

			_ `
(51) Internationale Patentkinssifikation 5:		(11) Internationale Veröffentlichungsmuntmer:	WO 92/22622
C09K 7/06, B01F 17/90	A1	(43) Internationales Verüffentlichungsdatum: 23. Dezen	nber 1992 (23.12.92)

(21) Internationales Akteuzeichen:

PCT/EP92/01290

(22) Internationales Anneldedatum:

9. Juni 1992 (09.06.92)

(30) Prioritätsdaten:

P 41 20 041.1

18. Juni 1991 (18.06.91)

.91) DE

(71) Annelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfluder; und

(75) Erfinder/Annelder (nur für US): MÜLLER, Heinz [DE/DE]; Rehwechsel 2, D-4019 Monheim (DE). HEROLD, Claus-Peter [DE/DE]; Ostpreußenstraße 26, D-4020 Mettmann (DE). V. TAPAVICZA, Stephan [DE/DE]; Thomas-Mann-Straße 12, D-4006 Erkrath (DE). FUES, Johann, F. [DE/DE]; Herzogstraße 5, D-4048 Grevenbroich (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGE-SELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), IT, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), ND, SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Tide: USE OF SELECTED OLEOPHILIC COMPOUNDS WITH INCREASED BIOLOGICAL ACCEPTABILITY TO IMPROVE THE OIL-WETTABILITY OF FINELY DIVIDED SOLIDS AND THEIR USE AS FLUID-LOSS ADDITIVES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG AUSGEWÄHLTER OLEOPHILER VERBINDUNGEN MIT ERHÖHTER BIOLOGI-SCHER VERTRÄGLICHKEIT ZUR VERBESSERUNG DER ÖLBENETZBARKEIT FEINTEILIGER FESTSTOFFE UND DEREN ANWENDUNG ALS FLUID-LOSS-ADDITIVE

(57) Abstract

The invention describes the use of alkylole amine and carboxylic acid esters with at least 5 C atoms in the carboxylic acid molecule (N-basic esters) and/or their quaternisation products (esterquats) to hydrophobise and increase the oil-wettability of oil-dispersible finely divided solids, especially for their use as auxiliaries for filtration control and the *in situ* formation of filter layers in fluid oil phases and/or W/O invert emulsions. The object of the invention also includes W/O invert emulsions containing oil-dispersible finely divided fluid-loss additives and possibly other constituents, especially borehole treatment agents usable in the field of land or sea-based rock boring. The novel agents contain, as the oil-dispersible filtration control auxiliaries, at least partly finely divided solids of natural and/or synthetic origin treated with the N-basic esters and/or esterquats, where suitable solids or organic origin may be preferred.

(57) Zasammenfassung

Die Erfindung beschreibt die Verwendung von Estern aus Alkylotaminen und Carbonsäuren mit wenigstens 5 C-Atomen im Carbonsäuremolekül (N-basische Ester) und/oder von deren Quaternisierungsprodukten (Esterquats) zur Hydrophobierung und Ausbildung der Ölbenetzbarkeit von öldispergierbaren feinteiligen Feststoffen, insbesondere für deren Einsatz als Hilfsstoffe zur Filtrationskontrolle und zur in situ Ausbildung von Filterschichten in fließfähigen Ölphasen und/oder W/O-Invertemulsionen. Gegenstand der Erfindung sind weiterhin öldispergierbare feinpartikuläre fluid-loss-Additive und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe enthaltende W/O-Invertemulsionen, insbesondere Bohrlochbehandlungsmittel, die im Rahmen der land- und/oder seegestützten Gesteinserbohrung Verwendung finden können. Die neuen Arbeitsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als öldispergierbare Filtrier-Kontroll-Hilfsstoffe wenigstens anteilig feinteilige und mit den N-basischen Estern und/oder Esterquats behandelte Feststoffe natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs enthalten, wobei entsprechende Feststoffe rganischen Ursprungs bevorzugt sein können.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Опетекь	FI	Fignland	MN	Mongolci
AU	Australian	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
68	Barbudus	GA	Gabon	MW	Mulawi
38	Balgien	CB	Versiniges Könjereich	NL.	Niederlande
BF	Burkina Fuso	GN	Guinea	NO	Norwagen
BG	Bulgarien	GR	Oriententand	PL	Poles
BJ	Benis	HU	Ungara	RO	Rumanien
BR	Brasilien	1E	Irland	RU	Russicho Föderation
CA	Kanada	IT	Italian	SD	Suize
CF	Zentrale Almkanische Republik	JP.	Sapan	SE	Schweden
CC	Kongo	KP	Demokratische Vulksrepublik Korus	SN	Scregal
CH	Schweiz	KR	Republik Korva	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtematrin	TD	Tschad
CM	Kamerus	LK	Sri lunka	16	Togu
C:	Tachechoslowakei	LU	Luxumhurg	us	Vereiniete Staaten von Amerika
DE.	Demochland	MC	Munacu		
DK	Dinemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanion	ML	Mali		

. .

Verwendung ausgewählter oleophiler Verbindungen mit erhöhter biologischer Verträglichkeit zur Verbesserung der Ölbenetzbarkeit feinteiliger Foststoffe und deren Anwendung als Tiuld-IOSS-Additive

Die Erfindung betrifft neue Möglichkeiten zur Ausbildung ölbenetzbarer und öldispergierbarer feinteiliger Feststoffe aus der Klasse der sogenannten fluid-loss-Additive, die im praktischen Einsatz Öl-basierten Flüssigphasen zugesetzt werden und beim Kontakt mit insbesondere Flüssigkeits-durchlässigen festen Materialschichten auf diese Grenzflächen zwischen Feststoffphase und der fließfähigen Ölphase aufziehen, dort in situ eine Barriere in Art eines Filterkuchens ausbilden und damit einen unkontrollierten Flüssigphasenaustausch verhindern oder zumindest stark einschränken.

Die durch die Erfindung betroffene technische Problemstellung hat beträchtliche praktische Bedeutung im Gebiet der Land- und/oder See-gestützten Gesteinserbohrung unter Einsatz fließfähiger Bohrspülsysteme, der sogenannten Bohrschlämme. Sowohl Wasser-basierte als Öl-basierte Bohrschlämme benötigen den Zusatz sogenannter fluid-loss-Additive zur Verhinderung und/oder Kontrolle unerwünschter Interaktionen zwischen der Bohrspülflüssigkeit einerseits und dem umgebenden Gesteln andererselts. Die in Form dispergierbarer feinteiliger Feststoffe eingesetzten fluid-loss-Additive sind befähigt, während der Gesteinserbohrung auf die Wandung des Bohrlochs aufzuziehen und dort in situ einen Filterkuchen auszubilden, dessen Beschaffenheit maßgeblich die Interaktion der in Kontakt miteinander stehenden Systeme reguliert. Als Bohrspülmittel kommt heute nicht-wäßrigen Flüssigphasen beträchtliche Bedeutung zu. Ein bedeutendes Beispiel hierfür sind die in großem Umfange eingesetzten Öl-basierten Bohrspülungen auf Basis sogenannter invert-Emulsionen, die in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase enthalten. Ein wichtiges Einsatzgebiet für solche Bohrspülsysteme sind

٠.

off-shore Bohrungen zur Erschließung von Erdöl- und/oder Erdgasvorkommen. Solche W/O-Emulsionen find n aber auch ganz allgem in V rwendung bei Land-gestützten Bohrungen, beispielsweise beim Geothermiebohren, beim Wasserbohren, bei der Durchführung geowissenschaftlicher Bohrungen und bei Bohrungen im Bergbaubereich.

Die Erfindung betrifft in einer wichtigen Ausführungsform verbesserte Bohrspülungen dieses Typs der W/O-Invert-Systeme, so daß im nachfolgenden insbesondere auf dieses Einsatzgebiet Bezug genommen wird, wenn auch die Erfindung keineswegs hierauf eingeschränkt ist. Bohrspülsysteme der hier betroffenen Art enthalten gelöst und/oder dispergiert in fließfähigen Ölphasen ausgewählter Rheologie eine Mehrzahl von Zusatzstoffen, deren Gegenwart die Brauchbarkeit des jeweiligen Systems unter Praxisbedingungen erst sicherstellt. Verwiesen wird auf die einschlägige Fachliteratur, beispielsweise auf die Veröffentlichung Adam T. Bourgoyne Jr. et al. APPLIED DRILLING ENGENEERING, SPE TEXTBOOK SERIES, VOL. 2, SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS, Richardson, TX 1986, dort insbesondere das Unterkapitel 2.5 Oil Muds, a.a.O. Seiten 75 bis 81. Das durch die Erfindung angesprochene Gebiet der Filtrationskontrolle ist in dieser Literaturstelle insbesondere ansprochen im Unterkapitel 2.5.7 Filtration Control, a.a.O. Seiten 80/81. Als geeignete fluid-loss-Kontrollmittel sind hier genannt Asphalte, Polymerverbindungen, Manganoxid und Amin-behandelter Lignit.

In der heutigen Praxis der Öl-basierten Bohrspülsysteme kommt der zuletzt genannten Gruppe der oleophil ausgerüsteten feinteiligen Feststoffe auf Basis Lignit beziehungsweise Braunkohle oder entsprechenden an Huminsäuren reichen Trägern – beispielsweise dem unter der Bezeichnung Leonardit bekannten, durch natürliche Oxidationsvorgänge abgewandelten Lignit – überragende Bedeutung zu. Zur Einführung in das Gebiet der in der Praxis geforderten Filtrationseigenschaften von fließfähigen Rohrspülsystemen wird verwiesen auf die Veröffentlichung G.R. Gray, H.C.H. Darley, "Composition and Propertys of Oil Well Drilling Fluids" 4. Ausgabe, Gulf Publishing Company, Houston (1981), dort insbesondere Kapitel 6 "THE FILTRATION PROPERTYS OF DRILLING FLUIDS"

a.a.O. Seiten 277 bis 312 sowie Kapit I 11"DRILLING FLUID COMPONENTS" hier insb sondere a.a.O. Seiten 548 bis 576.

Praxisrelevant sind für fluid-loss-Zusätze insbesondere Produkte, wie sie in der zuletzt genannten Veröffentlichung unter Bezugnahme auf die US-PSen 3 168475 und 3 281458 beschrieben werden. In Öl-basierten Bohrschlämmen finden dementsprechend zur Filtrationskontrolle insbesondere n-Alkylammoniumhumate Verwendung, die durch Beladung von Lignit, Braunkohle und/oder Leonardit mit quartären Aminverbindungen mit 12 bis 22 C-Atomen in wenigstens einer Alkylkette hergestellt worden sind. Umsetzungsprodukte dieser Art ermöglichen eine wirkungsvolle Filtrationskontrolle ohne die Viskosität der Bohrspülung substantiell anzuheben.

Produkte dieser Art sind zwar technisch befriedigend, unter ökologischen Gesichtspunkten müssen sie heute jedoch als problematisch angesehen werden: Die bisher zum Hydrophobleren der Feststoffpartikel verwendeten quartären Ammoniumsalze sind abbau-resistent und zeigen im allgemeinen biozide Wirkungen, so daß Umweltschäden nicht ausgeschlossen werden können. Insbesondere gilt das für das besonders sensitive meeresbiologische System und damit für den Bereich der off-shore Bohrungen, in dem die Öl-basierten Bohrspülsysteme bekanntlich besondere Bedeutung haben.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, ökologisch weniger bedenkliche, in der technischen Praxis aber mindestens gleichwertige Ersatzstoffe für die Beeinflussung und Steuerung der Filtrationseigenschaften solcher nicht wäßrigen Flüssigphasen bereit zu stellen. Die technische Lösung dieser Aufgabe geht von der Erkenntnis aus, daß ausgewählte an sich seit längerem bekannte Verbindungen mit einem Gehalt an basischen N-Atomen sowie daraus gewonnene quartäre Ammonlumverbindungen befähigt sind, die technischen Anforderungen an die oleophile Ausrüstung feinteiliger Feststoffe aus dem Gebiet der fluid-loss-Additive und damit die technischen Anforderungen bei deren Einsatz in Ölphasen zu erfüllen, daß aber weiterhin diese erfindungsgemäß ausgewählten basischen Stick-

stoff enthaltenden Hilfsmittel sich durch hohe Umweltverträglichkeit auszeichnen. Die erfindungsgemäß eingesetzten und im nachfolgenden ausführlich geschilderten Unt rklassen aus der Gruppe N-basischer Aminverbindungen beziehungsweise daraus erhältlicher quartärer Ammoniumverbindungen leiten sich von Alkylolaminverbindungen ab, deren Hydroxylgruppen wenigstens anteilsweise mit Carbonsäuren verestert sind und auf diese Weise ein Molekül mit ausgeprägt oleophilen Eigenschaften bilden. Verbindungen der erfindungsgemäß betroffenen Art werden im nachfolgenden auch als "N-basische Ester" beziehungsweise als "Esterquats" bezeichnet. Sie zeichnen sich durch hinreichende Stabilität in ihrer Anwendung und beim Gebrauch der damit ausgerüsteten feinteiligen Feststoffe aus, gleichzeitig sind sie jedoch - vermutlich aufgrund ihrer Estergruppierungen - im belebten biologischen System so hinreichend instabil, daß auf dem erfindungsgemäß betroffenen Arbeitsgebiet oleophil ausgerüsteter fluid-loss-Additive bisher nicht bekannte ökologische Verträglichkeiten eingestellt werden können. Insbesondere gilt das auch für den bekanntlich besonders sensitiven marinen Bereich, so daß durch die Lehre der Erfindung die Zielvorstellung weiter optimiert werden kann, beim Arbeiten mit W/O-Invertemulsionen, beispielsweise als Bohrspülung in See-gestützten Bohrungen, ökologisch schädliche Auswirkungen zu verhindern.

Die erfindungsgemäße Lehre

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von Estern aus Alkylolaminen und Carbonsäuren mit wenigstens 5 C-Atomen im Carbonsäuremolekül (N-basische Ester) und/oder von deren Quaternierungsprodukten (Esterquats) zur Hydrophobierung und Ausbildung der Ölbenetzbarkeit von öldispergierbaren feinteiligen Feststoffen, insbesondere für deren Einsatz als Hilfsstoffe zur Filtrationskontrolle und zur in situ Ausbildung von Filterschichten in fließfähigen Ölphasen und/oder W/O-Invertemulsionen.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung öldispergierbare fluid-loss-Additive und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe enthaltende W/O-Invertemulsionen, insbesondere entsprechende Bohrlochbehandlungsmittel, die im Rahmen der Land- und/oder See-gestützten Gesteinserbohrung Verwendung finden können und dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als öldispergierbare Hilfsstoffe zur Filtrationskontrolle wenigstens anteilig feinteilige und mit den zuvor definierten N-basischen Estern und/oder den zuvor definierten Esterquats behandelte feinteilige Feststoffe natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs enthalten. Diese oleophil ausgerüsteten Hilfsstoffe zur Filtrations- beziehungsweise fluid-loss-Kontrolle basieren dabei insbesondere auf Feststoffen organischen Ursprungs, wobei Einzelheiten dazu im nachfolgenden noch angegeben sind.

Die Beladung der feinteiligen Feststoffe mit den erfindungsgemäß ausgewählten Hilfsmitteln zu ihrer oleophilen Ausrüstung unter Ausbildung der öldisperglerbaren fluid-loss-Additive kann in an sich bekannter Weise erfolgen, so wie nach bisheriger Praxis die entsprechenden Hilfsstoffe des hier angesprochenen Arbeitsgebietes gewonnen werden. Einzelheiten dazu und weiterführende Möglichkeiten der Erfindung sind ebenfalls im nachfolgenden noch besonders herausgestellt.

Die erfindungsgemäß ausgewählten N-basischen Ester und die daraus zu gewinnenden Esterquats

Der Klasse der Ester-Kondensationsprodukte aus Alkylolaminen und höheren Fettsäuren, die auch mit üblichen Quaternisierungsmitteln wie Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylhalogeniden wie Methylchlorid und dergleichen quaterniert werden können, sowie ausgewählte Einsatzzwecke für Verbindungen dieser Art sind bekannt. Verwiesen wird beispielsweise auf die US-PS 3 915 867, in der beschrieben wird, daß diese Stoffklasse als Textilweichmacher und gegebenenfalls als oberflächenaktives Mittel grundsätzlich bekannt ist. Die Lehre dieser US-Patentschrift wählt für den Zweck der Textilweichmachung bestimmt eingegrenzte Verbindungen der hier betroffenen Art aus, die das Anforderungsprofil an den dort beschriebenen Einsatzzweck besonders gut erfüllen. Bei der ausgewählten

Stoffklasse handelt es sich um N-Alkyl-N,N-dl(ß-C₁₄₋₁₈-acyloxy-ethyl)-N-B-hydroxy-ethyl-quartäre Ammoniumverbindungen.

Die erfindungsgemäße Lehre umfaßt Esterquats dieser Art, sie ist darauf jedoch nicht eingeschränkt. Verständlich ist das aus dem unterschiedlichen Anforderungsprofil, das einerseits von einem Textilweichmacher, andererseits aber von einer oleophilen Ausrüstung für technische Einsatzzwecke im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre gefordert wird. Irgendwelche Hinweise auf die Eignung der Klassen der N-basischen Ester oder der Esterquats für die erfindungsgemäße Aufgabenstellung der insbesondere ökologisch verbesserten oleophilen Ausrüstung von fluid-loss-Additiven für geschlossene ölphasen finden sich im Stand der Technik nicht.

Erfindungsgemäß werden N-basische Ester-Verbindungen sowie daraus abgeleitete Esterquats bevorzugt, deren esterbildende Säurereste sich von Monocarbonsäuren mit zweckmäßigerweise wenigstens 8 und bevorzugt wenigstens 12 C-Atomen ableiten. Geeignet sind hier insbesondere ausgesprochen oleophile langkettige Carbonsäuren beziehungsweise Carbonsäurereste mit beispielsweise bis zu 32 C-Atomen, insbesondere mit bis zu 24 C-Atomen. Die Carbonsäurereste können auch wenigstens anteilig ein- oder mehrfach olefinisch ungesättigt sein, wobei in den N-basischen Estern beziehungsweise in den Esterquats gleiche oder auch eine Mischung von unterschiedlichen Carbonsäureresten vorliegen können.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen in den N-basischen Estern und Esterquats wenigstens anteilsweise, insbesondere wenigstens überwiegend, Reste geradkettiger Carbonsäuren vor. Die ökologische Verträglichkeit solcher Säurereste, ausgedrückt als aerobe und/oder anaerobe Abbaubarkeit, ist bekanntlich besonders hoch. Bevorzugte Säuren beziehungsweise Säurereste in den N-basischen Estern und Esterquats sind im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre natürlichen Ursprungs, wobei hier beliebige gesättigte und/oder ungesättigte Säuregemische des Bereichs von C₁₂ bis C₂₂ leicht zugängliche und besonders wirkungsvolle Vertreter sind. Bekannte Ausgangsmaterialien für die Ge-

winnung dieser Monocarbonsäur n sind pflanzliche und/oder tierische Öle. Genannt seien Kokosöl, Palmkernöl und/oder Babassuöl, insbes ndere als Einsatzmaterialien für die Gewinnung von Monocarbonsäuren des überwiegenden Bereichs bis C_{18} und von im wesentlichen gesättigten Komponenten. Pflanzliche Esteröle Insbesondere für olefinisch ein- und gegebenenfalls mehrfach ungesättigte Carbonsäuren des Bereichs von C_{16} bis C_{24} sind beispielsweise Palmöl, Erdnußöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl und Insbesondere Rüböl. Carbonsäuren tierischen Ursprungs dieser Art sind insbesondere entsprechende Gemische aus Talg und/oder Fischölen wie Heringsöl.

In den erfindungsgemäß zu verwendenden N-basischen Estern und Esterquats sind diese Carbonsäurereste in Esterform gebunden an und über die Hydroxylgruppe(n) der Alkylolamine. Dabei sind Alkylolamine bevorzugt, die wenigstens anteilsweise mehr als eine Hydroxylgruppe im Ausgangsmolekül aufweisen; besonders geeignet sind entsprechende Alkylolamine als Baustein, die bis zu 5 und vorzugsweise 2 und/oder 3 Hydroxylgruppen für eine potentielle Veresterung mit den oleophilen Monocarbonsäuren zur Verfügung stellen können. Dabei kann es wünschenswert sein, daß in dem veresterten Alkylolaminen wenigstens anteilsweise mehr als ein Carbonsäurerest gebunden ist, wobei es allerdings nicht erforderlich ist, daß alle Hydroxylgruppen des eingesetzten Alkylolamins mit den Carbonsäureresten abreagiert sind. So können entsprechende Ester besonders geeignet seln, die - in Abhängigkeit von der zur Verfügung stehenden Anzahl freier Hydroxylgruppen im eingesetzten Alkylolamin - 2 bis 4 und insbesondere 2 und/oder 3 Carbonsäurereste aufweisen. Werden beispielsweise Alkylolamine mit 3 Hydroxylgruppen als Baustein verwendet, so können deren Veresterungsprodukte besonders zweckmäßig sein, die in überwiegender Menge 2 Hydroxylgruppen mit den Monocarbonsäuren verestert enthalten, daneben aber in statistischer Verteilung einfach und dreifach veresterte Reste des Alkylolamins aufweisen.

Zur Definition des Grundbausteines der Alkylolamine gelten die nachfolgenden Angaben: Bevorzugt werden im Rahmen der Erfindung N-basische Ester und Esterquats eingesetzt, die sich von Alkylolaminen mit bis zu 15 C-Atomen und vorzugsweise mit bis zu 8 C-Atomen im Molekül ableiten. Dabei kann die N-Funktion einfach oder auch mehrfach im Alkylolamin vorliegen. Zweckmäßigerweise enthalten die Alkylolamine nicht mehr als drei N-Gruppen, wobei solche Verbindungen dieser Art besonders bevorzugt sind, die nur eine N-Gruppe im Molekül aufweisen. Hiervon leitet sich dann letztlich die Klasse der wichtigsten Esterquats im Sinne der Erfindung ab, die im Molekül eine tertiäre N-Gruppe enthalten.

Sowohl aus Gründen der technischen Zugänglichkeit als auch aus Gründen der ökologischen Verträglichkeit und insbesondere der biologischen Abbaubarkeit sind dabei Alkylolamine für die Herstellung der N-basischen Ester und Esterquats bevorzugt, deren Alkylolreste geradkettig und mit endständiger Hydroxylgruppe ausgebildet sind. Die technisch am einfachsten zugänglichen Vertreter dieser Verbindungsklasse enthalten entsprechende Ethanolreste, so daß N-basische Ester und Esterquats auf Basis von Ethanolaminverbindungen besondere Bedeutung zukommt. Hier wiederum ist das Triethanolamin als Grundbaustein der bevorzugte Vertreter, dessen Hydroxylgruppen wenigstens anteilsweise mit den Carbonsäuren verestert sind. Entsprechende Mischester mit einem überwiegenden Anteil an zwei Carbonsäureresten im Molekül, die in untergeordneter Menge einfach verestertes und dreifach verestertes Triethanolamin enthalten, können besonders geeignete Einsatzmaterialien für die Ausrüstung der fluid-loss-Additive sein.

Die Quaternisierung der N-basischen Alkylolaminester erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten und dergleichen. Dimethylsulfat oder Methylchlorid sind charakteristische bekannte Vertreter für diese Reaktion, zu der im übrigen auf das allgemeine chemische Wissen verwiesen wird.

Die erfindungsgemäß oleophil auszurüstenden feinteiligen Feststoffe

Als oleophil auszurüstender öldispergierbarer feinteiliger Trägerstoff für die erfindungsgemäße Ausgestaltung der fluid-loss-Additive eignen sich

grundsätzlich alle in diesem Zusammenhang bekannt gewordenen Materialien des einschlägigen Standes der Technik. Verwi sen sei hier noch einmal auf die eingangs zitierte Literaturstelle G.R. Gray, H.C.H. Darley a.a.O., insbesondere 11. Kapitel, Seiten 548 bis 576.

Die in der Praxis heute wichtigsten fluld-loss-Additive, insbesondere für Öl-basierte Spülsysteme, bauen auf organischen Naturstoffen beziehungs-welse Naturstoffderivaten auf, wobei hier in erster Linie auf Lignit beziehungsweise die im Sprachgebrauch synonym benutzte Braunkohle zu verweisen ist. Durch Verwitterung und natürliche Oxidationsprozesse daraus entstandene Folgeprodukte sind als Leonardit beschrieben. Durchweg handelt es sich um Produkte, die vergleichsweise hohe Gehalte von Humlnsäuren aufweisen. Aufgrund ihrer sauren Funktionen – insbesondere phenolische Gruppen und Carboxylgruppen – führt die Interaktion mit den erfindungsgemäß zur Oleophillerung eingesetzten N-basischen Estern und/oder den daraus durch Quaternierung zu erhaltenden Esterquats zu einer hinreichenden festen Bindung der erfindungsgemäß eingesetzten Hilfsstoffe auf Basis der Alkylolamine mit ihrem Gehalt an basischem Stickstoff.

Die erfindungsgemäße Lehre ist allerdings keineswegs auf den Einsatz von Lignit, beziehungswelse Lignitderivaten, als Feststoffträger für die neuen fluid-loss-Additive eingeschränkt. Typische weitere Beispiele sind Zellulose und/oder Zellulosederivate, Lignin und/oder Ligninderivate, Stärke und/oder Stärkederivate, Naturgumen wie Guar und/oder Xanthan sowie Alginate und/oder Johannisbrotkernmehl. Im einzelnen kann auch insoweit auf den umfangreichen bereits mehrfach zitierten Stand der Technik verwiesen werden. Lediglich beispielhaft seien hier aus dem breiten Wissen des Standes der Technik genannt: Zellstoff beziehungswelse Zellstoffprodukte fallen in den Bereich der Zelluloseabkömmlinge, die als feinteilige fasrige und gewünschtenfalls hellfarbige Träger ein wichtiger Grundstoff für die erfindungsgemäß ausgerüsteten fluid-loss-Additive sein können. Geeignete Zellulosederivate sind Verbindungen wie Carboxymethylzellulose (CMC) und/oder hydroxyalkylsubstituierte Zellulosen.

Lignin und Ligninderivate fallen bei der Zellul seaufarbeitung, zum Beispiel im Sulfit-Verfahr n an. Ihre Verwendung als Zuschlagsstoff in Bohrspülungen und insbesondere auch dem Gebiet der fluid-loss-Additive ist an sich bekannter Stand der Technik. Die erfindungsgemäße Modifikation öldispergierbarer feinteiliger Feststoffe auf dieser Basis mit den erfindungsgemäß beschriebenen N-basischen Estern und/oder den entsprechenden Esterquats ist dem gegenüber neu.

Aber auch andere Naturstoffe sind im hier betroffenen Zusammenhang zu berücksichtigen, beispielsweise Stärke und Stärkederivate oder natürliche Gumen wie Guar-Gum und/oder Xanthan-Gum. Eine hinreichend feste Bindung der erfindungsgemäß ausgewählten Hydrophobierungsmittel auf der Oberfläche der feinteiligen Feststoffe ist immer dann sichergestellt, wenn eine Fixierung der basischen Stickstoff enthaltenden Oleophilierungskomponenten über eine Salzbildung mit dem Feststoffmaterial möglich ist. Wenigstens die Esterquats der erfindungsgemäßen Definition ziehen aber auch auf die Oberfläche feinteiliger Träger auf, ohne daß eine wirkliche salzartige Anbindung notwenig wäre. Insoweit wird auf das bekannte Wissen aus der Ausrüstung der Trägerstoffe mit konventionellen quartären Ammoniumverbindungen Bezug genommen.

Die Anwendung der mit N-basischen Estern beziehungweise Esterquats ausgerüsteten fluid-loss-Additive in Ölphasen, insbesondere W/O-Invertemulsionen

Mit N-basischen Estern beziehungsweise Esterquats oleophil ausgerüstete fluid-loss-Additive können im Sinne der Erfindung in breitestem Anwendungsbereich eingesetzt werden. Vorteilhaft ist, daß umfangreiche Untersuchungen nicht nur eine hohe ökologische Verträglichkeit im Sinne befriedigender Abbaubarkeit unter aeroben und anaeroben Bedingungen gezeigt haben; es ist darüber hinaus festgestellt worden, daß beispielsweise Esterquats auf Basis der TEA-Abkömmlinge mit Fettsäuren natürlichen Ursprungs auch keine Hautirritationen am lebenden Körper auslösen. Aus den zahlreichen sich daraus ableitenden Anwendungszwecken für solche oleophil ausgerüsteten fluid-loss-Additive und ihren

.

Einsatz in Ölphasen wird im nachfolgenden beispielhaft di Anwendung auf dem Gebiet der Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere der Bohrspülmittel für die Gesteinserbohrung, dargestellt.

Ölbasierte Spülungssysteme, bei denen das Öl die fließfähige Phase oder doch wenigstens den überwiegenden Anteil der fließfähigen Phase bildet, sind in breitem Umfang im praktischen Einsatz. Besondere Bedeutung haben hier die sogenannten Invert-Bohrspülschlämme, die auf der Basis von W/O-Emulsionen eine disperse wäßrige Phase in der geschlossenen ölphase enthalten. Der Gehalt an disperser wäßriger Phase liegt üblicherweise im Bereich von etwa 5 bis 50 Gew.-%. Die wäßrige Phase ist dabei heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt. Es ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen. Zu Einzelheiten wird beisplelweise verwiesen auf die Veröffentlichung P.A. Boyd et al. "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds" Journal of Petroleum Technology, 1985, 137-142 wowie R.B. Bennett "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud" Journal of Petroleum Technology, 1984, 975-981 sowie die darin zitierte Literatur.

Die Ölphasen von Bohrspülungen der hier geschilderten Art und vergleichsweise aufgebauten anderen Bohrlochbehandlungsmitteln werden in der Praxis heute nahezu ausschließlich durch Mineralölfraktionen gebildet. Damit ist eine nicht unbeträchtliche Belastung der Umwelt verbunden, wenn beispielweise die Bohrschlämme unmittelbar oder über das erbohrte Gesteln in die Umwelt gelangen. Mineralöle sind nur schwer und anerob praktisch nicht abbaubar und damit als langfristige Verschmutzung anzusehen.

Die Anmelderin beschreibt in einer größeren Zahl älterer Schutzrechte Vorschläge zum Austausch der Mineralölfraktionen gegen ökologisch verträgliche, leicht abbaubare Ölphasen. Dabei werden vier unterschiedliche Typen von Austauschölen dargestellt, die auch in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Es handelt sich hierbei um ausgewählte oleo-

phile Monocarbonsaureester und entsprechende Polycarbonsaureester, um wenigstens weitgehend wasserunlösliche unter Arbeitsbedingungen fließ-Alkohole, um entsprechende Ether und Kohlensäureester. Summarisch wird hier verwiesen auf die veröffentfichten und älteren Anmeldungen DE-A-38 42 659, DE-A-38 42 703 DE-A-39 07 391. DE-A-39 07 392, DE-A-39 03 785, DE-A-39 03 784. DE-A-39 11 238, DE-A-39 11 299, DE-A-40 19 266 und DE-A-40 18 228. Alle hier genannten Anmeldungen betreffen das Gebiet Öl-basierter Bohrspülschlämme, insbesondere vom W/O-Inverttyp.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Viskositätsregelung solcher ökologisch verträglichen und durch natürliche Abbauprozesse abbaubaren ölphasen mittels der in der älteren deutschen Patentanmeldung P 41 14 906.8 beschriebenen und unter Einsatz von Esterquats der auch erfindungsgemäß definierten Art olephil eingestellten Tone. Der Offenbarungsgehalt dieser älteren Anmeldung wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der erfindungsgemäßen Offenbarung gemacht.

In einer weiterhin besonders bevorzugten Ausführungsform wird der erfindungsgemäßen Zielsetzung erhöhter ökologischer Verträglichkeit in den Bohrlochbehandlungsmitteln vom W/O-Typ zusätzlich dadurch Rechnung getragen, daß gleichzeitig ökologisch verträgliche Emulgatoren eingesetzt werden. Auch hier kann auf eine Reihe älterer Schutzrechte der Anmelderin verwiesen werden, deren Mitverwendung im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die angestrebten Vorteile mit sich bringt.

Geeignete Emulgatoren sind in diesem Sinne insbesondere oberflächen-aktive Alkylglykosidverbindungen, wie sie in der DE-A-40 24 658 beschrieben sind, oberflächenaktive alpha-Sulfofettsäuren-Di-Salze gemäß der DE-A-40 24 659, oberflächenaktive Estersulfonat-Salze gemäß der DE-A-40 24 892 sowie oberflächenaktive Carbonsäure-Komplexester als Emulgatoren gemäß der DE-A-41 02 908. Der Offenbarungsgehalt auch dieser älteren Schutzrechte wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht.

Einheitlich gilt allerdings für alle erfindungsgemäß zu verwendenden Ölphasen beziehungsweise Ölmischphasen, daß Flammpunkte von wenigstens etwa 100°C und vorzugsweise Flammpunkte oberhalb etwa 135°C aus Sicherheitsgründen im Betrieb gefordert werden. Deutlich darüberliegende Werte, insbesondere solche oberhalb 150°C, können besonders zweckmäßig sein. Weiterhin gilt, daß die oleophilen fluid-loss-Additive der Erfindung in fließ- und pumpfähigen Invertsystemen mit geschlossenen Ölphasen zum Einsatz kommen, die Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt der Ölphase) oberhalb 0°C, vorzugsweise unterhalb -5°C aufweisen und dabei im Temperaturbereich von 0 bis 5°C eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht über 55 mPas, vorzugsweise nicht über 45 mPas, besitzen. Einheitlich gilt weiterhin für die verschiedenen potentiell Hydrolyse-gefährdeten Ölphasen, die im erfindungsgemäßen Rahmen eingesetzt werden können, daß das Erfordernis der ökologischen Verträglichkeit nicht nur für die Einsatzverbindung, also beispielsweise das jeweils gewählte Esteröl oder Gemisch von Esterölen erfüllt ist, sondern daß auch bei einer partiellen Verseifung im praktischen Einsatz keine toxikologischen und insbesondere keine Inhalations-toxikologischen Gefährdungen ausgelöst werden. Es ist im Rahmen der genannten älteren Anmeldungen ausführlich geschildert, daß hier Insbesondere die verschiedenen Vertreter der Esteröle angesprochen sind, wobei hier wiederum monofunktionellen Alkoholen aus der Esterbildung besondere Bedeutung zukommt. Bevorzugt sind dementsprechend in den Klassen der verschiedenen Esteröle mitverwendete monofunktionelle Alkohole beziehungsweise die entsprechenden Reste dieser Alkohole so gewählt, daß sie im Molekül wenigstens 6 C-Atome, vorzugsweise wenigstens 8 C-Atome besitzen. Hydrolyse-stabile Ether können für den praktischen Einsatz als geschlossene Ölphase der Bohrlochbehandlungsmittel besonders wichtig sein.

Für Invert-Bohrspülungen der erfindungsgemäß betroffenen Art gilt unabhängig von der bestimmten Beschaffenheit der geschlossenen Ölphase, daß sie in bevorzugten Ausführungsformen eine Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bls 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von 5 bis 40 lb/100 ft² - jeweils bestimmt bei 50°C - aufweisen.

Als ökologisch verträgliche und bei niederen Temperaturen gut fließfähige Ölphasen haben sich neben Ethern aus Alkoholen natürlichen
und/oder synthetischen Ursprungs insbesondere Esteröle von Monocarbon;
säuren erwiesen, die dann in einer bevorzugten Ausführungsform der
Erfindung sich aus wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen
ableiten:

- a) Ester aus C₁₋₅-Monocarbonsäuren und ein- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus einwertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,
- b) Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen, insbesondere Ester entsprechender aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren und ein- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art,
- c) Ester olefinisch ein- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16, insbesondere 16 bis 26 C-Atomen und insbesondere monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen.

Ausgangsmaterialien für die Gewinnung zahlreicher in diese Unterklassen fallenden Monocarbonsäuren, insbesondere höherer Kohlenstoffzahl sind pflanzliche und/oder tierische Fette und/oder Öle. Genannt seien auch hier wieder Talg, Kokosöl, Palmkernöl und/oder Babassuöl, insbesondere als Einsatzmaterialien für die Gewinnung von Monocarbonsäuren des überwiegenden Bereichs bis C_{18} und von im wesentlichen gesättigten Komponenten. Pflanzliche Esteröle, insbesondere für olefinisch ein- und gegebenenfalls mehrfach ungesättigte Carbonsäuren des Bereichs von C_{16-24} sind beispielsweise Palmöl, Erdnußöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl und insbesondere Rüböl. Aber auch synthetisch gewonnene Komponenten

sind sowohl auf der Carb nsäures ite als auch auf der Seite der Alkoh le wichtige Strukturelemente für ökologisch verträgliche Ölphasen.

Additive in der Öl-basierten Spülung

Invert-Bohrspülschlämme enthalten üblicherweise zusammen mit der geschlossenen Ölphase die feindisperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 50 Gew.-%. Neben dem Wassergehalt kommen alle für vergleichbar Spülungstypen vorgesehenen Additive in Betracht. Diese Additive können wasserlöslich, öllöslich und/oder wasser- beziehungsweise öldispergierbar sein.

Übliche Additive sind neben den erfindungsgemäß definierten fluidloss-Additiven beispielsweise Beschwerungsmittel, Verdicker, Emulgatoren, zusätzliche Strukturviskosität aufbauende lösliche und/oder unlösliche Stoffe, Alkalireserven, Mittel zur Inhibierung des unerwünschten Wasseraustausches zwischen erbohrten Formationen - zum Beispiel Wasserquellbare Tone und/oder Salzschichten - und der Spülflüssigkeit, Netzmittel zum besseren Aufziehen der Ölphase auf Feststoffoberflächen, zum Beispiel zur Verbesserung der Schmierwirkung, aber auch zur Verbesserung des oleophilen Verschlusses freigelegter Gesteinsformationen oder Gesteinsflächen, Biocide, beispielsweise zur Hemmung des bakteriellen Befalls der Emulsionen und dergleichen. Im einzelnen ist hier auf den einschlägigen Stand der Technik zu verweisen, wie er beispielsweise in der eingangs zitierten Fachliteratur ausführlich beschrieben wird, siehe hierzu insbesondere Gray und Darley, a.a.O., Kapitel 11, "Drilling Fluid Components". Nur auszugsweise sei dementsprechend zitiert: Feindisperse Zusatzstoffe zur Erhöhung der Spülungsdichte: Weit verbreitet ist das Bariumsulfat (Baryt), aber auch Calciumcarbonat (Calcit) und das Mischcarbonat von Calcium und Magnesium (Dolomit) finden Verwendung.

Dem unerwünschten Wasseraustausch mit beispielsweise Tonen inhibierende Zusatzstoffe: In Betracht kommen hier die aus dem Stand der Technik zu Öl-basierten Bohrspülungen bekannten Zusatzstoffe. Insbesondere handelt es sich dabei um Halogenide und/oder Carbonate der Alkali- und/-

oder Erdalkalimetalle, w bei entsprechenden Kaliumsalzen gegebenenfalls in Kombination mit Kalk besondere Bedeutung zuk mmen kann. Neuere Vorschläge sehen hier den Einsatz niederer wasserlöslicher Alkohole wie Glycerin und/oder Propandiol vor, siehe hierzu beispielsweise GB 2 223 255-A. Verwiesen sei beispielsweise auch auf die Veröffentlichungen in "Petroleum Engineer International", September 1987, 32-40 und "World Oil", November 1983, 93-97.

Alkalireserven: In Betracht kommen hier auf das Gesamtverhalten der Spülung abgestimmte anorganische und/oder organische Basen, insbesondere entsprechende basische Salze beziehungsweise Hydroxide von Alkali-und/oder Erdalkalimetallen sowie organische Basen. Kalk ist ein besonders wichtiger Vertreter dieser Klasse. Art und Menge dieser basischen Komponenten sind dabei in bekannter Weise aufeinander abgestimmt.

Die Menge der jeweils eingesetzten Hilfs- und Zusatzstoffe bewegt sich grundsätzlich im üblichen Rahmen und kann damit der zitierten einschlägigen Literatur entnommen werden. Fluid-loss-Additive werden üblicherweise in Mengen bis etwa 5 Gew.-% - bezogen auf Bohrspülung - verwendet. In Ausnahmefällen kann auch der Einsatz größerer Mengen wünschenswert sein. Auch für die erfindungsgemäß definierten Additive dieser Art gelten diese Erfahrungswerte der Praxis.

Beispiele

Unter Verwendung eines feinstgemahlenen fasrigen Feststoffmaterials auf Basis Baumwollzellstoff (Linters) wird ein als fluid-loss-Additiv geeignetes oleophil ausgerüstetes Austauschmaterial wie folgt hergestellt:

Als hydrophoblerende Esterquatkomponente im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre wird das mit einer Methylgruppe quaternierte Umsetzungsprodukt aus Triethanolamin (TEA) und einem Fettsäuregemisch auf Kokosbasis verwendet, das überwiegend gesättigte Fettsäuren des Bereiches C_{12-18} enthält. Bei dieser Esterquatkomponente handelt es sich um ein Stoffgemisch, daß zum überwiegenden Teil aus dem entsprechenden Diester des TEA und zum Rest aus Monoester und Triester des TEA gebildet ist.

Die feinfasrige gemahlene Baumwoll-Linters wird in einem beschränkten Überschuß an inerter organischer Flüssigphase - beispielsweise Paraffinöl oder einem oleophilen Alkohol wie 2-Ethylhexanol - aufgeschlämmt. Die Esterquatverbindung im Sinne der erfindungsgemäßen Definition wird dem Gemisch zugegeben. Das Stoffgemisch wird für den Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur innig vermischt. Nachfolgend wird durch Filtration die jetzt oleophilierte Feststoffphase abgetrennt und getrocknet. Es fällt ein rieselfähiges feines Trockengut an.

Unter Einsatz des so hergestellten fluid-loss-Additives werden unter Finsatz unterschiedlicher ölphasen in an sich bekannter Weise W/O-Invertbohrspülungssysteme zusammengestellt. Am systemkonform gealterten Material werden jeweils die Viskositätskennwerte und weitere Kenndaten bestimmt:

Messung der Viskosität bei 50°C in einem Fann-35-Viskosimeter der Firma Baroid Drilling Fluids Inc. Es werden in an sich bekannter Weise bestimmt die Plastische Viskosität (PV) in mPas, die Fließgrenze (YP) in lb/100 ft² sowie die Gelstärke (lb/100 ft²) nach 10 sec und 10 min.

B stimmt werden weiterhin die Filtrationseigenschaft n (Baroid HTHP-Filterpresse) bei 250°F (116°C) beziehungsweise 350°F (177°C).

Die Alterung der jeweiligen Bohrspülung wird durch Behandlung für den Zeitraum von 16 h bei der vorgegebenen Temperatur im Autoklaven – im sogenannten Roller-Oven – vorgenommen.

Die jeweils bestimmten Kennzahlen sind in den nachfolgenden Beispielen 1 bis 3 in tabellarischer Zusammenfassung aufgeführt:

Beispiel 1

Es wird eine W/O-Bohrspülung gemäß der folgenden Rezeptur zusammengestellt:

230 ml Esteről gemäß der nachfolgenden Definition

- 6 g W/O-Emulgator (INVERMUL NT der Fa. Baroid Drilling Fluids Inc.)
- 26 ml Wasser
- 9 g Verdicker (GELTONE^R der Fa. Baroid Drilling Fluids Inc.)
- 12 g fluid-loss-Additiv der Erfindung
- 2 g Kalk
- 6 g W/O-Emulgator (EZ-MUL NT der Fa. Baroid Drilling Fluids Inc.)
- 346 g Baryt
- 9,2 g CaCl, '2H,0

Die geschlossene Ölphase wird durch das im nachfolgenden definierte oleophile Carbonsäureestergemisch gebildet:

Estergemisch aus im wesentlichen gesättigten Fettsäuren auf Basis Palmkern und 2-Ethylhexanol, das zum weitaus überwiegenden Teil auf $C_{12/14}$ -Fettsäuren zurückgeht und der folgenden Spezifikation entspricht:

C₈: 3,5 bis 4,5 Gew.-% C₁₀: 3,5 bis 4,5 Gew.-% C₁₂: 65 bis 70 Gew.-8 C₁₄: 20 bis 24 Gew.-8 .C₁₆: ca. 2 Gew.-8 .C₁₈: 0,3 bis 1 Gew.-8

Das Estergemisch liegt als hellgelbe Flüssigkeit mit einem Flammpunkt oberhalb 165°C und einer Viskosität (Brookfield 20°C) von 7 bis 9 cp vor.

Die Alterung der Bohrspülung wird durch Behandlung bei 125°C im Autoklaven vorgenommen. Die am gealterten Material bestimmten Kennzahlen sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenfassung aufgeführt:

Plastische Viskosität (PV) Fließgrenze (YP)	gealtertes Material 41
Gelstärke (lb/100 ft ²)	26
10 sec 10 min	23
HTHP (ml/250°F)	28 9
Emulsionsstabilität (ES)	654 V

Beispiel 2

Unter Einsatz eines paraffinischen Mineralöls als Ölphase (BP 83 HF) wird gemäß der folgenden Rezeptur eine W/O-Emulsionsbohrspülung zusammengestellt:

204 mi Mineralöl (BP 83 HF)

- 6 g W/O-Emulgator (INVERMUL NT der Fa. Baroid Drilling Fluids Inc.)
- 3 g W/O-Emulgator (EZ-MUL NT der Fa.Baroid Drilling Fluids Inc.)
- 3,6 g Kalk
 - 6 g fluid-loss-Additiv gemäß der Erfindung
- 3,6 g Co-Emulgator auf Fettsaurebasis
- 105,4 g CaCl₂-Lösung (wäßrig ~ gesättigt)
- 4,8 g Verdicker (BENTONE)
- 216 g Baryt

Die am gealterten Material (16 h/125°C) bestimmten Kennzahlen sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenfassung aufgeführt:

	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	32
Fließgrenze (YP)	12
Gelstärke (lb/100 ft ²)	
10 sec	7
10 min	20
HTHP (mi/250°F)	8,5

Beispiel 3

Es wird ein W/O-Invert-Bohrspülungssystem gemäß der folgenden Grundrezeptur zusammengestellt:

168 ml Kohlenwasserstofffraktion auf Dieselbasis (Dresil^R)

- 6 g W/O-Emulgator (INVERMUL NT der Fa. Baroid Drilling Fluids Inc.)
- 3 g Kalk (Ca(OH),)
- 6 g fluid-loss-Additiv der Erfindung
- 3 g W/O-Emulgator (EZ-MUL NT der Fa.Baroid Drilling Fluids Inc.)
- 73 ml wäßrige CaCl₂-Lösung (gesättigt)
 2 g Verdickungsmittel (Geltone^R der Fa.Baroid Drilling Fluids Inc.)
- 470 g Baryt

Die am gealterten Material (16 h/150°F) bestimmten Kennwerte sind die folgenden:

	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	55
Fließgrenze (YP)	73
Gelstärke (lb/100 ft ²)	
10 sec	26
10 min	36
HTHP (ml/350°F)	16,5

Patentansprüche

- 1. Verwendung von Estern aus Alkylolaminen und Carbonsäuren mit wenigstens 5 C-Atomen im Carbonsäuremolekül (N-basische Ester) und/oder von deren Quaternisierungsprodukten (Esterquats) zur Hydrophobierung und Ausbildung der Ölbenetzbarkeit von öldispergierbaren feinteiligen Feststoffen, insbesondere für deren Einsatz als Hilfsstoffe zur Filtrationskontrolle und zur in situ-Ausbildung von Filterschichten in fließfähigen Ölphasen und/oder W/O-Invertemulsionen.
- 2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die N-basischen Ester und/oder Esterquats zur Verbesserung der Ölbenetzbarkeit von fluid-loss-Additiven in Öl-basierten Spülbeziehungsweise Bohrflüssigkeiten aus der Gestelnserbohrung verwendet werden, die insbesondere als W/O-Invertspülungen zum Niederbringen von Land- und/oder See-gestützten Gesteinsbohrungen verwendet werden.
- 3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die N-basischen Ester und/oder Esterquats auf öldispergierbaren feinteiligen Feststoffen organischen Ursprungs wie Zellulose und/oder Zellulosederivaten, Lignit, Braunkohle und/oder weiteren an Huminsäuren reichen Trägerstoffen, wie Leonardit, Lignin und/oder Ligninderivaten, Stärke und/oder Stärkederivaten, Naturgumen wie Guar und/oder Xanthan, Alginate und/oder Johannisbrotkernmehl zum Einsatz kommen, wobei feinfasrige und insbesondere hellfarbige feste Trägerstoffe bevorzugt sein können.
- 4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mit N-basischen Estern und/oder Esterquats auf Basis oleophiler Ester von Carbonsäuren, insbesondere Monocarbonsäuren, mit wenigstens 8 C-Atomen und vorzugsweise wenigstens 12 C-Atomen mit Aminoalkoholen gearbeitet wird.

- 5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mit N-basischen Estern und/oder Esterquats auf Basis von tert.-N-Gruppe(n) enthaltenden Alkylolaminen gearbeitet wird, die bevorzugt wenigstens anteilsweise mehr als eine OH-Gruppe, vorzugsweise 2 bis 5 OH-Gruppen und Insbesondere 2 und/oder 3 OH-Gruppen im Molekül enthalten.
- 6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß N-basische Ester und/oder Esterquats verwendet werden, die im Molekül wenigstens anteilsweise mehr als einen Carbonsäurerest vorzugsweise 2 und/oder 3 Carbonsäurereste aufweisen.
- 7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß N-basische Ester und/oder Esterquats eingesetzt werden, die sich von Alkylolaminen mit bis zu 15 C-Atomen, vorzugsweise mit bis zu 8 C-Atomen im Molekül und bevorzugt nicht mehr als 3 N-Gruppen, insbesondere mit einer tert.-N-Gruppe pro Molekül ableiten.
- 8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß N-basische Ester und/oder Esterquats auf Basis von Ethanolaminverbindungen, insbesondere mit Monocarbonsäuren teilund/oder vollveresterte Triethanolaminverbindungen, verwendet werden, die auch quaterniert sein können.
- 9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß N-basische Ester und/oder Esterquats auf Basis wenigstens überwiegend geradkettiger Monocarbonsäuren, Insbesondere C₁₂- und/oder höheren Carbonsäuren mit vorzugsweise bis zu 24 C-Atomen, die auch wenigstens anteilsweise ein- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigt sein können, eingesetzt werden, wobei N-basische Ester und/oder Esterquats auf Basis entsprechender Carbonsäuren beziehungsweise Carbonsäuregemische natürlichen Ursprungs bevorzugt sind.

÷

- 10. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Esterquats verwendet werden, die durch an sich bekannte Quaternisierung mit beispielsweise Dialkylsulfat oder Alkylhalogenid aus den Alkylolaminestern hergestellt worden sind.
- 11. Öldispergierbare feinpartikuläre fluid-loss-Additive und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe enthaltende W/O-Invertemulsionen, insbesondere Bohrlochbehandlungsmittel, die im Rahmen der Land- und/oder See-gestützten Gesteinserbohrung Verwendung finden können,
 dadurch gekennzeichnet, daß sie als öldispergierbare FiltrierKontroll-Hilfsstoffe wenigstens anteilig feinteilige und mit den
 N-basischen Estern und/oder Esterquats nach Ansprüchen 1 bis 10
 behandelte Feststoffe natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs
 enthalten, wobei entsprechende Feststoffe organischen Ursprungs
 bevorzugt sein können.
- 12. W/O-Invertemulsionen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie als im Temperaturbereich von 5 bis 20°C fließ- und/oder pumpfähige Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Bohrspülungen, ausgerüstet sind, deren geschlossene Ölphase aus ökologisch verträglichen Ölen, insbesondere aromatenfreien Mineralölen, oleophilen Estern, oleophilen Ethern und/oder oleophilen Alkoholen gebildet ist.
- 13. W/O-Invertemulsionen nach Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ölphasen mit Flammpunkten oberhalb 100°C, vorzugsweise oberhalb 135°C aufweisen und daß beim Einsatz von Ester-ölen insbesondere auf Basis von Mono- und gegebenenfalls Polycarbonsäuren und/oder auf Kohlensäureester-Basis die im Esteröl vorliegenden Reste monofunktioneller Alkohole so ausgewählt sind, daß bei einer im Gebrauch auftretenden partiellen Esterhydrolyse im praktischen Betrieb inhalations-toxikologisch unbedenkliche Alkohole gebildet werden.

- 14. W/O-Invertemulsionen nach Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß auch di weiter n mitverwendeten üblichen Hilfs- und Zuschlagsstoffe unter dem Kriterium ökologischer Verträglichkeit ausgewählt und beispielsweise frei von löslichen toxischen Schwermetallverbindungen sind, wobei als ökologisch verträgliche Emulgatoren insbesondere entsprechende Verbindungen aus den Klassen der Alkylglykoside, der Disalze und/oder der Hydroxylgruppen enthaltenden Komplexester und als Viskositätsbildner bevorzugt mit den Esterquats ausgerüstete Tone natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, insbesondere entsprechende quellfähige Tone, eingesetzt werden.
- 15. W/O-Invertemulsionen nach Ansprüchen 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ihre wäßrige disperse Phase auf einen pH-Wert im Bereich von etwa neutral bis mäßig basisch, insbesondere auf den Bereich von etwa 7,5 bis 11, eingestellt ist.
- 16. W/O-Invertemulsionen nach Ansprüchen 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ihr disperser Wasseranteil etwa 5 bis 50 Gew.-8, bevorzugt etwa 10 bis 35 Gew.-8, ausmacht und insbesondere Salze von der Art CaCl₂ und/oder KCl und/oder wasserlösliche niedere mehrwertige Alkohole gelöst enthält.
- 17. W/O-Invertemulsionen nach Ansprüchen 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase der Invertemulsion im Temperaturbereich von 0 bis 5°C eine Brookfield(RVT)-Viskosität unterhalb 50 mPas, vorzugsweise nicht über 40 mPas aufweist.
- 18. W/O-Invertemulsionen nach Ansprüchen 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point, YP) im Bereich von etwa 5 bis 40 lb/100 ft² jeweils bestimmt bei 50°C aufwelsen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP92/01290

-
No.
į
ority Bad
t be tive
- 1
t be t is tos
~
ŀ
\dashv
_
•

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application N . PCF/EP92/01290

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant pessages	Relevant to claim No
A	see column 1, lines 45-50 see column 2, lines 40-59 see column 4, lines 52-65	10
Y	US, A, 3 630 898 (F.C. TEETER) 28 December 1971, see column 2, lines 19-62	1,4,5,7,9
Y	EP, A, 0 245 157 (RHONE POULENC CHIMIE) 11 November 1987, see page 1, lines 3-17 see page 2, line 14 - page 3, line 38 see page 4, lines 1-38	1,4,5,7,9,11
A	US, A, 3 127 343 (W.A. REDDIE) 31 March 1964, see column 3, lines 25-36 see column 6, lines 16-39 see column 9, lines 11-24	1,2,11-18
A	FR, A, 2 392 941 (P. FUSEY) 29 December 1978	1,4-10
A	DE, A, 2 626 230 (HOECHST) 15 December 1977	1,4-10

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. SA

9201290 60160

This annex lists the patent family members relating to the patent decuments cited in the above-membered international search report. The members are as contained in the European Patent Office EUP file on The European Patent Office is in ne way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 01/09/9;

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0259266	09-03-88	JP-A- US-A-	63063778 4941983	22-03-88 17-07-90
EP-A-0382070	16-08-90	DE-A- AU-A- CA-A- WO-A- EP-A-	3903785 4957990 2009689 9009417 0457774	16-08-90 05-09-90 09-08-90 23-08-90 27-11-91
EP-A-0386638	12-09-90	DE-A- AU-A- WO-A- EP-A-	3907391 5182390 9010682 0462160	13-09-90 09-10-90 20-09-90 27-12-91
US-A-3915867	28-10-75	None	19 00 0 00 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	14 m m m m m m m m m m m m m m m m m m m
US-A-3630898	28-12-71	None		
EP-A-0245157	11-11-87	FR-A- AU-A-	2598153 7242787	06-11-87 12-11-87
US-A-3127343		None		
FR-A-2392941	29-12-78	None	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	# 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4
DE-A-2626230	15-12-77	None		

			RECHERCHENBERICHT Internationales Attenzaichen	PCT/EP 92/01290
L KLASS	SIPIKATION DES ANI	MELDUNGSGEGENETANDS (hei me	Manual Charles	
	1. 5 CO9K7/06		main Kinsifikulon und for IPC	
D. RECK	ERCHIERTE SACHGE	3E1E		
			rier Mindestpräfetoff: 7	
Klassifik	ationssytem		Klassifikationssymbole	
Int.K1	. 5	C09K ; B01F		
		501		
		Recherchierte nicht zum Mindestprüffst unter die recherch	nff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese siertan Sachgebiste fallen ^a	
Art"	HLAGIGE VEROFFEN			
AAC	Kennzeichnung der	Veroffentlichung !! , saweit erforderlich	unter Angube der mußgehlichen Teile 12	Bett. Asspruck Nr.13
X	214HB 26	59 266 (SANDOZ PATEN 1te 1, Zeile 3 - Zei	le 37	1-5,7-9
Υ	siehe Se	ite 4, Zeile 19 - Zeilte 6, Zeile 52 - Seilte 52 - Seilte 8; Beispiele 12,1 Sprüche 1-4	te 7 7eile 11	11-18
Y	EP,A,0 38	32 070 (HENKEL) 16. A		1,2,3, 11-18
	siehe Sei	te 4, Zelle 42 - Zel te 5, Zelle 34 - Zel te 6. Zelle 4 - Sel	le 55	
	siehe Sei	6 638 (HENKEL) 12. Set	ta 6 7-41- 25	1,2,3, 11-18
"A" Verbi definal "E" litera tional "L" Verte reside function ander "O" Verbi eine li leziei "P" Verbi tuna, ; licht v	re Kateperien von angege Nestlichung, die den all; iers, aber nicht als besse is Dekument, das jedoch ies Anmadielatum verbt funtlichung, die gesigne überft erscheinen zu lass obengelatum einer ander em Veröffentlichung bei en besonderen Grand an Nestlichung, die sich aus Benetzung, eine Ausstell it Smellichung, die vor dem aber nach dem bezurpru- werden ist	te /, Zelle Z - Zelle shanen Veröffentlichungen 10 " paneinen Stand der Technik ders heientram anzuschen ist erst am oder nach dem interna- fentlicht worden ist itit, einen Prioritärsanzpruch an, oder durch die das Veröf- en im Recherchenbericht ge- gegeben ist (wie ausgefahrt) eine mindliche Offenharung, ung oder andere Maßnahmen internationsien Anneidetz- chen Prioritätsiatum veröffent-	"T" Spainre Veröffentlichung, die unch dem in meidedatum oder dem Frioriditationem var ist und mit der Anneidung nicht knildter Verständnis des der Erfindung zugrandeillicher veräfindnis des der Erfindung zugrandeillicher veröffentlichung von henneidere Bedeutse to Erfindung kann alcht als nes oder auf eint beruchtet werden "Y" Veröffentlichung von henonderer Bedeutse to Erfindung kann nicht als auf erfindurist ruhend betrachtet werden, wann die Veröffentlich dasse oder meneren zuderen Veröffentlich gerie in Verbindung gebracht wird und die diest Fachenian zuhelbegand ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben P	gaption from the gaption from the gaption ist go die beauspruch- riinderischer Titig- g die beauspruch- her Titigkeit be- entlichung mit engen dieser Kate- te Vertindung für kitentfamilie ist
	01.SEPTEMBE		Absendedatum des internationales Reckerci	on berichts
terrerineste :	Recherchenhebbrie	- 1332	- 8. 09. 92	
		HES PATENTAMT	Useerschrift des bevollimlichtigten Redienste BOULON A. F. J.	fen AK

Formaties PCT/ISA/210 (Blott 2) Linear (985)

US,A,3 915 867 (H.H.KANG) 28. Oktober 1975 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,9 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7 1,4,5,7	EL ENSCH	INSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzing von Blatt 2)				
in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 50 siehe Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 59 siehe Spalte 4, Zeile 52 - Zeile 65 US,A,3 630 898 (F.C.TEETER) 28. Dezember 1971 1,4,5,7, siehe Spalte 2, Zeile 19 - Zeile 62 EP,A,0 245 157 (RHONE POULENC CHINIE) 11. November 1987 siehe Seite 1, Zeile 3 - Zeile 17 siehe Seite 2, Zeile 14 - Seite 3, Zeile 38 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 38 US,A,3 127 343 (W.A.REDDIE) 31. März 1964 1,2, 11-18 siehe Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 36 siehe Spalte 6, Zeile 16 - Zeile 39 siehe Spalte 9, Zeile 11 - Zeile 24 FR,A,2 392 941 (P.FUSEY) 29. Dezember 1978 1,4-10	·		Betz. Ansproch Nr.			
in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 45 - Zeile 50 siehe Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 59 siehe Spalte 4, Zeile 52 - Zeile 65 US,A,3 630 898 (F.C.TEETER) 28. Dezember 1971 1,4,5,7, siehe Spalte 2, Zeile 19 - Zeile 62 EP,A,0 245 157 (RHONE POULENC CHINIE) 11. November 1987 siehe Seite 1, Zeile 3 - Zeile 17 siehe Seite 2, Zeile 14 - Seite 3, Zeile 38 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 38 US,A,3 127 343 (W.A.REDDIE) 31. März 1964 1,2, 11-18 siehe Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 36 siehe Spalte 6, Zeile 16 - Zeile 39 siehe Spalte 9, Zeile 11 - Zeile 24 FR,A,2 392 941 (P.FUSEY) 29. Dezember 1978 1,4-10						
siehe Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 59 siehe Spalte 4, Zeile 52 - Zeile 65 US,A,3 630 898 (F.C.TEETER) 28. Dezember 1971 1,4,5,7, siehe Spalte 2, Zeile 19 - Zeile 62 EP,A,0 245 157 (RHONE POULENC CHINIE) 11. November 1987 siehe Seite 1, Zeile 3 - Zeile 17 siehe Seite 2, Zeile 14 - Seite 3, Zeile 38 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 38 US,A,3 127 343 (W.A.REDDIE) 31. März 1964 1,2, 11-18 siehe Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 36 siehe Spalte 6, Zeile 16 - Zeile 39 siehe Spalte 9, Zeile 11 - Zeile 24 FR,A,2 392 941 (P.FUSEY) 29. Dezember 1978 1,4-10	Y	in der Anmeldung erwähnt	1,4,5,9			
siehe Spalte 2, Zeile 19 - Zeile 62 EP,A,O 245 157 (RHONE POULENC CHIMIE) 11. November 1987 siehe Seite 1, Zeile 3 - Zeile 17 siehe Seite 2, Zeile 14 - Seite 3, Zeile 38 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 38 US,A,3 127 343 (W.A.REDDIE) 31. März 1964 1,2, 11-18 siehe Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 36 siehe Spalte 6, Zeile 16 - Zeile 39 siehe Spalte 9, Zeile 11 - Zeile 24 FR,A,2 392 941 (P.FUSEY) 29. Dezember 1978 1,4-10	A	siehe Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 59	10			
EP,A,O 245 157 (RHONE POULENC CHIMIE) 11. November 1987 siehe Seite 1, Zeile 3 - Zeile 17 siehe Seite 2, Zeile 14 - Seite 3, Zeile 38 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 38 US,A,3 127 343 (W.A.REDDIE) 31. März 1964 Siehe Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 36 siehe Spalte 6, Zeile 16 - Zeile 39 siehe Spalte 9, Zeile 11 - Zeile 24 FR,A,2 392 941 (P.FUSEY) 29. Dezember 1978 1,4-10	Υ					
November 1987 siehe Seite 1, Zeile 3 - Zeile 17 siehe Seite 2, Zeile 14 - Seite 3, Zeile 38 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 38 US,A,3 127 343 (W.A.REDDIE) 31. März 1964 1,2, 11-18 siehe Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 36 siehe Spalte 6, Zeile 16 - Zeile 39 siehe Spalte 9, Zeile 11 - Zeile 24 FR,A,2 392 941 (P.FUSEY) 29. Dezember 1978 1,4-10		siehe Spalte 2, Zeile 19 - Zeile 62				
US,A,3 127 343 (W.A.REDDIE) 31. März 1964 siehe Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 36 siehe Spalte 6, Zeile 16 - Zeile 39 siehe Spalte 9, Zeile 11 - Zeile 24 FR,A,2 392 941 (P.FUSEY) 29. Dezember 1978 1,4-10	Y	November 1987 siehe Seite 1, Zeile 3 - Zeile 17 siehe Seite 2, Zeile 14 - Seite 3, Zeile 38				
siehe Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 36 siehe Spalte 6, Zeile 16 - Zeile 39 siehe Spalte 9, Zeile 11 - Zeile 24 FR,A,2 392 941 (P.FUSEY) 29. Dezember 1978 1,4-10		•	1,2			
		siehe Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 36 siehe Spalte 6, Zeile 16 - Zeile 39				
DE,A,2 626 230 (HOECHST) 15. Dezember 1977 1,4-10		FR,A,2 392 941 (P.FUSEY) 29. Dezember 1978	1,4-10			
		DE,A,2 626 230 (HOECHST) 15. Dezember 1977	1,4-10			
						
		•				

Foreblatt PCT/ISA/210 (Zmatthogus) (Januar 1985)

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. EP 9201290

SA 60160

In dissen Anhung nied die Mitglieder der Putantfamilies der im obengenzunten interantionnien Recherchenbericht negeführten Patentalehmeute angegeben.

Die Angaben über die Pamilienmitglieder eutsprechen dem Stand der Datel des Europhischen Patentagnts am Diem Angaben dienen ausr zur Unterrichtung und orfolgen ohne Gewähr.

01/09/92

im Recherchenbericht angeführtes Patentäelemment	Dutum der Voröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Dutum der Veröffentlichung	
EP-A-0259266	09-03-88	JP-A- US-A-	63063778 4941983	22-03-88 17-07-90	
EP-A-0382070	16-08-90	DE-A- AU-A- CA-A- WO-A- EP-A-	3903785 4957990 2009689 9009417 0457774	16-08-90 05-09-90 09-08-90 23-08-90 27-11-91	
EP-A-0386638	12-09-90	DE-A- AU-A- WO-A- EP-A-	3907391 5182390 9010682 0462160	13-09-90 09-10-90 20-09-90 27-12-91	
US-A-3915867	28-10-75	Keine		1446.6444444	
US-A-3630898	28-12-71	Keine	P & 10 P		
EP-A-0245157	11-11-87	FR-A- AU-A-	2598153 7242787	06-11-87 12-11-87	
US-A-3127343	1996-7-1907-1	Keine	1 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 1	, +40 - 60 - 60 - 60 - 60 - 60 - 60 - 60 -	
FR-A-2392941	29-12-78	Keine) † 444 6 56 6 6 6 6 6 6	
DE-A-2626230	15-12-77	Keine		 	